

サブ 10 フェムト秒ポンプ・プローブ測定を用いた ダイヤモンド中のコヒーレントフォノンの観測

千代森晴哉^A、浜勇二朗^A、小澄大輔^B

熊本大学・理学部^A、熊本大学・産業ナノマテリアル研究所^B

H. Chiyomori^A, Y. Hama^A, and D. Kosumi^B

Department of Physics, Faculty of Science, Kumamoto University^A

Institute of Industrial Nanomaterials, Kumamoto University^B

Diamond is an electrical insulator well known for its exceptional hardness. Owing to its outstanding physical properties, diamond is also attractive for electronic applications, particularly when charge carriers are introduced into the system by chemical doping. Solid-state systems, including nitrogen-vacancy (NV) centers in diamond, have become increasingly favored platforms for quantum sensing. Coherent optical phonons in such solid-state systems play a crucial role in understanding and controlling light-matter interactions and can be observed using ultrafast spectroscopic measurements. In this study, we performed sub-10-femtosecond pump-probe spectroscopy on bulk undoped and NV-doped diamond to clarify the coherent phonon dynamics in diamond and the effect of NV doping.

1. はじめに イノベーションを導くマテリアルとして、元素戦略の観点から炭素材料が注目されている。中でもダイヤモンドは、特徴的な物性を示すとともに、ワイドギャップ(5.4 eV)絶縁体である(図 1(A))。そのため熱励起による伝導帯遷移は困難であり、電気伝

導性ダイヤモンド創出には、カーボンサイトへの不純物置換が用いられ、ホウ素(p型)や窒素(n型)ドープにより開発されてきた。Ekimov らは高温高圧合成法により作製した高濃度ボロンドープダイヤモンドが、転移温度 $T_c = 2.3\text{ K}$ で超伝導状態になることを示し

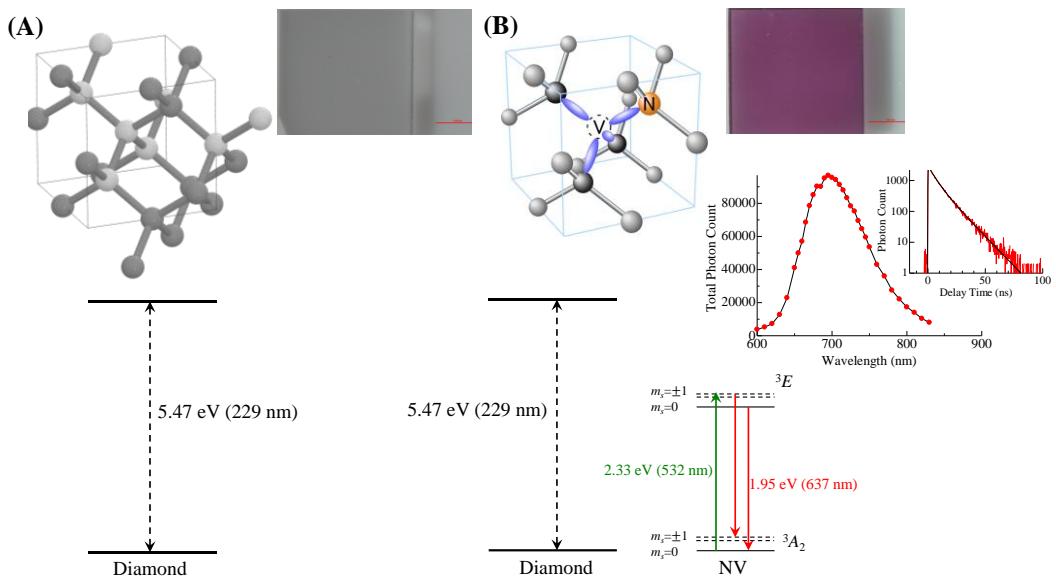


図 1: (A) ダイヤモンド及び、(B) NV-ダイヤモンドの構造及び電子・スピンエネルギー準位図。写真的スケールバーは 1 mm を示す。(B)の内挿図は、NV-ダイヤモンドの発光スペクトル及び発光減衰。

た [1]。

近年、ダイヤモンド内の格子欠陥の一つである NV (Nitrogen Vacancy) 中心が注目を集めている。NV 中心は、合計 5 つの電子からなる中性状態 (NV^0) と合計 6 つの電子からなる-1 値の状態 (NV^-) が存在する [2, 3]。負に帶電した NV^- は $S=1$ の單一スピンとしてふるまい、図 1(B) のようなエネルギー準位をもつ。従って、 NV^- は可視光による光学遷移が可能であり、NV-diamond は無色ではなく赤紫色を示す。 NV^- の基底状態はスピン三重項状態 ($m_s=-1, 0, 1$) をとり、発光スペクトルから NV^- のスピン状態特定することができる(図 1(B))。

ダイヤモンドは点群 O_h に属する高い対称性を示し、ラマン活性な光学フォノンモードとして 2 つの炭素原子による対称伸縮モード (F_{2g}) が 1332 cm^{-1} に観測されることが良く知られている [4, 5]。超短光パルスを用いることで、このフォノンモードをコヒーレントに励起することが可能であり、单一の振動モードが誘起されることから、バルク物質中における光と物質の相互作用の研究に適している [6, 7]。先行研究では、ダイヤモンドで観測されるコヒーレントフォノンの振動位相が、検出波長に依存することが報告され [6]、その入射パルス幅との関連が議論されてきた [8]。また、同じ炭素材料であるカーボンナノチューブでは、コヒーレントフォノンの周波数変調が観測され、振動モードの非調和性が議論されてきた [9]。本研究では、ダイヤモンドで観測されたコヒーレントフォノン振動位相の検出波長依存性に対する NV 中心ドープ効果を検証するため、ダイヤモンド、NV-ダイヤモンドにおけるサブ 10 フェムト秒ポンプ・プローブ測定を行った。

2. 実験

2.1 試料 それぞれ、サイズ $3.0\text{ mm} \times 3.0\text{ mm}$ 、

厚さ 0.5 mm の基板試料を用い、ドープなしダイヤモンド (100) は高温高圧法で作成され、ホウ素・窒素の含有量はそれぞれ 100 ppb 以下である (Crystal Base, 図 1(A))。NV-ダイヤモンド (100) は、化学気相成長法を用いて作成され、NV 中心の濃度が 4.5 ppm のものを使用した (Thorlabs, 図 1(B))。

2.2 時間分解発光分光測定 光源であるチタンサファイア再生増幅器 (Spitfire Pro, Spectra-Physics; 1 kHz, 100 fs) からの出力光を 2 分割し、一方を光パラメトリック増幅器 (TOPAS-C, Spectra-Physics) で波長変換し、中心波長 560 nm の光パルスを得た。試料前で光パルスを 2 分割し、片方の光を高速フォトダイオードで検出することで同期信号とし、もう一方を試料に照射した。試料からの発光信号は、分光器を通したのちシングルフォトニアバランシェダイオード (PD-050-CTD, MPD) で検出した。同期信号と発光信号はそれぞれ TCSPC モジュール (SPC-130EM, Becker&Hickle) に取り込み、各遅延時間における光子数ヒストグラムを得ることで発光寿命の測定を行った。図 1(B) に、可視光により励起可能な NV-ダイヤモンドの発光スペクトルと検出波長 690 nm の発光減衰曲線を示す。

2.3 サブ 10 fs ポンプ・プローブ分光測定 チタンサファイア再生増幅器の出力光の一部を非同軸光パラメトリック増幅器 (NOPA) を用いて超広帯域光 (550~700 nm) を発生させた。 NOPA からの出力光は広帯域チャーピミラーによる分散補償後 (パルス幅: ~9 fs) に 2 分割し、それぞれポンプ・プローブ光とした。試料を透過したプローブ光は分光器を通したのち、高速フォトダイオードアレイで検出を行った。ポンプ光は光学チョッパーにより 500 Hz の強度変調を行い、プローブ光はパルスごとに検出することで、パルス繰り返しに同期した高速検出を

行った [10]。

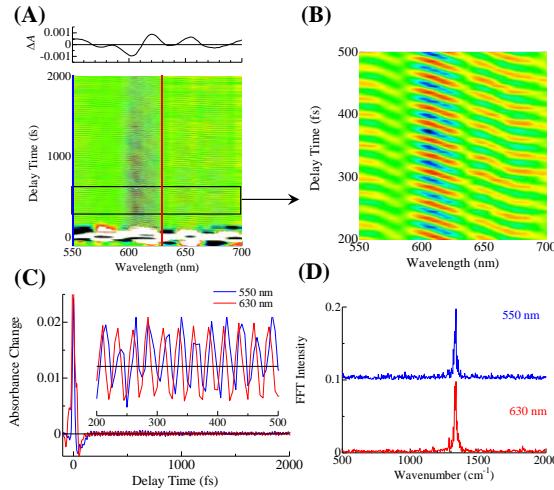


図2: ダイヤモンドにおける(A) 遅延時間 1.0 ps の光誘起吸収スペクトル及び、光誘起吸収スペクトルの波長-時間 2 次元プロット。(B) 遅延時間 200~500 fs の領域を拡大した 2 次元プロット。(C) 検出波長 550, 630 nm における信号の時間依存性と(D) 実時間振動のフーリエ強度スペクトル。

3. 結果と考察 図2に、ドープされていないダイヤモンドのサブ 10 fs ポンプ・プローブ測定結果を示す。ダイヤモンドのバンドギャップ 5.47 eV に対して、NOPA の出力スペクトルは 1.77~2.25 eV (550~700 nm) であるため電子励起は行われず、図2(A)に示す光誘起吸収スペクトルには、スペクトル干渉のみが観測された。光誘起吸収スペクトルの波長-時間 2 次元プロット (図2(A)、(B)) に、~25 fs の周期をつ実時間振動が、遅延時間 2 ps 以後も持続する様子が観測された。図3(C)に検出波長 550, 630 nm の光誘起信号の時間依存性と図3(D)にそれら (200~2000 fs の時間領域信号)のフーリエ強度スペクトルを示す。スペクトルには、先行研究で報告された ~1330 cm⁻¹ のモードのみが観測された。

図2(B)に示した遅延時間 200~500 fs の 2 次元マップでは振動の位相が検出波長に明確に依存していることが見て取れる。カーボンナノチューブにおけるコヒーレントフォノンの観測では、2つのモードの非調和カッ

プリングにより、振動位相シフトが報告されている [9]。一方、ダイヤモンドでは観測されているモードは一つのみであるので、振動位相の検出波長依存性は非調和モードカッピングを用いて説明することができない。

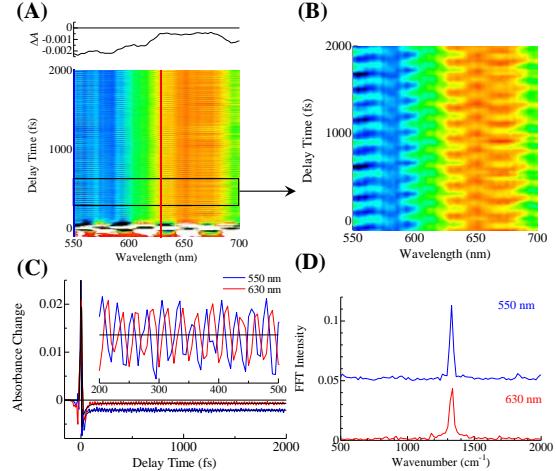


図3: NV-ダイヤモンドにおける(A) 遅延時間 1.0 ps の光誘起吸収スペクトル及び、光誘起吸収スペクトルの波長-時間 2 次元プロット。(B) 遅延時間 200~500 fs の領域を拡大した 2 次元プロット。(C) 検出波長 550, 630 nm における信号の時間依存性と(D) 実時間振動のフーリエ強度スペクトル。

次にダイヤモンドで観測されたコヒーレントフォノンにおける振動位相の検出波長依存性について、不純物ドープ効果を検証した。図3に、NV-ダイヤモンドのサブ 10 fs ポンプ・プローブ測定結果を示す。NV 中心のエネルギーギャップ 2.33 eV に NOPA の出力スペクトルが共鳴するため、図3(A)に示す光誘起吸収スペクトルには、NV 中心が励起されたことによる褪色信号が観測波長全域で観測された。ドープなしダイヤモンドと同様に波長-時間 2 次元プロット (図3(A)、(B)) では、振動周期 ~25 fs の振動が遅延時間 2 ps 以後も持続する様子が観測された。図3(C)に検出波長 550, 630 nm の光誘起信号の時間依存性を示す。信号の時間依存性には、時間原点付近に非線形光学効果による信号と [11, 12]、非減衰 (長寿命指数関数) 成分が含まれるため、式[1]、[2]に示す通りに、ガウス関数

$$F(t, \lambda) = \int_0^\infty S_{\text{pop}}(t', \lambda) G(t' - t) dt' + \sum_{n=0}^2 C_n(\lambda) \frac{d^n}{dt^n} G(t) \quad [1]$$

$$S_{\text{pop}}(t, \lambda) = \sum_{i=1} A_i^{\text{pop}}(\lambda) \exp\left(-\frac{t}{\tau_i^{\text{pop}}}\right) \quad [2]$$

$G(t)$ の 0、1、2 次導関数と信号の立ち上がり・減衰を表す指数関数とガウス関数を仮定した装置関数を畳み込み積分を用い、検出した全ての波長領域の信号に対してグローバルにフィッティングを行った。観測された信号から時間原点付近の非線形光学信号と指数関数成分を差し引いた振動成分を図 3(C) の内挿図に、そのフーリエ強度スペクトルを図 3(D) に示す。ドープなしダイヤモンドと同様に、スペクトルには $\sim 1330 \text{ cm}^{-1}$ の単一振動モードが観測された。

図 3(B) に示した遅延時間 200~500 fs の 2 次元マップでは、550~600 nm と 630~680 nm の波長領域で振動位相のシフトが観測されたものの、ドープなしのダイヤモンドで観測された連続的な位相シフトは観測されなかった。位相の波長依存性の違いを詳細に議論するため、式[3]を用いて解析的に位相 $\varphi(\lambda)$ を求める。

$$f(t, \lambda) = A(\lambda) \exp\left(-\frac{t}{\tau^{\text{ph}}}\right) \cos(\omega t + \varphi(\lambda)) \quad [3]$$

4. まとめ 本研究では、ダイヤモンドで観測されたコヒーレントフォノン振動位相の検出波長依存性に対する NV 中心ドープ効果を検証するため、ダイヤモンド、NV-ダイヤモンドにおけるサブ 10 フェムト秒ポンプ・プローブ測定を行った。両試料において振動位相の波長依存性が観測されたものの、ドープなしダイヤモンドでは観測波長領域において連続的なシフトが観測されたのに対して、NV-ダイヤモンドでは段階的なシフトが観測された。当日の発表では、両者の違いについて議論する。

参考文献

[1] E.A. Ekimov, V.A. Sidorov, E.D. Bauer, N.N.

Mel'nik, N.J. Curro, J.D. Thompson, S.M. Stishov, Nature **428** (2004) 542.

[2] M.W. Doherty, N.B. Manson, P. Delaney, F. Jelezko, J. Wrachtrup, L.C.L. Hollenberg, Phys. Rep. **528** (2013) 1.

[3] A. Gali, M. Fyta, E. Kaxiras, Phys. Rev. B **77** (2008) 155206/1.

[4] S.A. Solin, A.K. Ramdas, Phys. Rev. B **1** (1970) 1687.

[5] S. Prawer, R.J. Nemanich, Philos. Trans. A Math. Phys. Eng. Sci. **362** (2004) 2537.

[6] K.G. Nakamura, K. Ohya, H. Takahashi, T. Tsuruta, H. Sasaki, S. Uozumi, K. Norimatsu, M. Kitajima, Y. Shikano, Y. Kayanuma, Phys. Rev. B **94** (2016) 024303/1.

[7] M. Zukerstein, M. Kozák, F. Trojánek, P. Maly, Diam. Relat. Mater. **90** (2018) 202.

[8] K.G. Nakamura, Y. Shikano, Y. Kayanuma, Phys. Rev. B **92** (2015) 144304/1.

[9] A. Gambetta, C. Manzoni, E. Menna, M. Meneghetti, G. Cerullo, G. Lanzani, S. Tretiak, A. Piryatinski, A. Saxena, R.L. Martin, A.R. Bishop, Nat. Phys. **2** (2006).

[10] V. Joris, Y. Hama, K. Hatakeyama, S. Iida, D. Kosumi, Chem. Phys. Lett. **878** (2025) 142360.

[11] D. Kosumi, M. Komukai, H. Hashimoto, M. Yoshizawa, Phys. Rev. Lett. **95** (2005).

[12] D. Kosumi, M. Fujiwara, H. Hashimoto, M. Yoshizawa, J. Phys. Soc. Jpn. **78** (2009) 104715.